

# BREVET D'INVENTION

FR00/02140

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

4

COPIE OFFICIELLE

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 JUIL. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa

N° 55 -1328

## DUPLICATA DE LA REQUÊTE EN DROIT DE FRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir en lettres capitales

08 540b W/170299

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **4 AOUT 1999**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9910125**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**  
DATE DE DÉPÔT **04 AOUT 1999**

## 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

ELF ATOCHEM S.A  
Département Propriété Industrielle  
Cours Michelet - La Défense 10  
92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX

## 2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention☐ demande divisionnaire☐ certificat d'utilité☐ transformation d'une demande de brevet européen

demande initiale

☒ brevet d'invention☐ certificat d'utilité n°

date

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

PG 03663

HN/fo - AM 1513

01 49 00 80 65

## Établissement du rapport de recherche

☐ différé☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui☒ non

## Titre de l'invention (200 caractères maximum)

COMPOSITIONS DE POLYMERES STYRENIQUES ANTISTATIQUES

## 3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique

Nationalité (s) FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

4/8, cours Michelet  
92800 PUTEAUX

Pays

FRANCE

## 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ ouiEn cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

## 5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

## 6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

## 7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

## 8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

Jean-Pierre KAPLAN

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

**DEPARTEMENT DES BREVETS**

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9910125

**TITRE DE L'INVENTION :**

**COMPOSITIONS DE POLYMERES STYRENIQUES ANTISTATIQUES**

**LE(S) SOUSSIGNÉ(S)**

ELF ATOCHEM S.A.  
4/8, cours Michelet  
92800 PUTEAUX

**DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)** (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

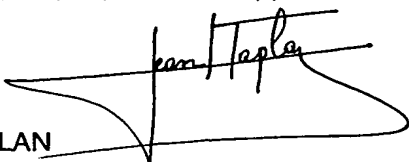
M. Christophe LACROIX  
29, rue Lobrot  
27300 BERNAY

**NOTA :** A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

04 août 1999

Jean-Pierre KAPLAN



## COMPOSITIONS DE POLYMÈRES STYRENIQUES ANTISTATIQUES

---

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des compositions de polymères styréniques antistatiques et plus précisément une composition comprenant un polymère styrénique (A), un copolymère (B) à blocs polyamides et blocs polyéthers comprenant essentiellement des motifs oxyde d'éthylène —(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—O)— et un compatibilisant (C).

10

Il s'agit de donner au polymère styrénique (A) des propriétés antistatiques. La formation et la rétention de charges d'électricité statique à la surface de la plupart des matières plastiques sont connues. La présence d'électricité statique sur des films thermoplastiques conduit par exemple ces films à se coller les uns sur les autres rendant leur séparation difficile. La présence d'électricité statique sur des films d'emballage peut provoquer l'accumulation de poussières sur les objets à emballer et ainsi gêner leur utilisation. Les résines styréniques telles que par exemple le polystyrène ou l'ABS sont utilisées pour faire des boîtiers d'ordinateurs, de téléphones, de téléviseurs, de photocopieurs ainsi que de nombreux objets. L'électricité statique provoque l'accumulation de poussières mais surtout peut aussi endommager les microprocesseurs ou les constituants des circuits électroniques contenus dans ces objets.

15

20

25

30

L'art antérieur a décrit des agents antistatiques tels que des surfactants ioniques du type amines ethoxylées ou sulfonates qu'on ajoute dans des polymères. Cependant les propriétés antistatiques des polymères dépendent de l'humidité ambiante et elles ne sont pas permanentes puisque ces agents migrent à la surface des polymères et disparaissent. Il a alors été proposé comme agents antistatiques des copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers hydrophiles, ces agents ont l'avantage de ne pas migrer et donc de donner des propriétés antistatiques permanentes et de plus indépendantes de l'humidité ambiante.

[ L'art antérieur]

5 La demande de brevet japonais JP 60 170 646 A publiée le 4 septembre 1985 décrit des compositions constituées de 0,01 à 50 parties de polyether bloc amide et de 100 parties de polystyrène, elles sont utiles pour faire des pièces de glissement et des pièces résistant à l'usure. Les propriétés antistatiques ne sont pas citées.

10 La demande de brevet EP 167 824 publiée le 15 janvier 1986 décrit des compositions similaires aux précédentes et selon une forme de l'invention le polystyrène peut être mélangé avec un polystyrène fonctionnalisé par un anhydride carboxylique insaturé. Ces compositions sont utiles pour faire des pièces injectées. Les propriétés antistatiques ne sont pas citées.

15 La demande de brevet japonais JP 60 023 435 A publiée le 6 février 1985 décrit des compositions antistatiques comprenant 5 à 80% de polyetheresteramide et 95 à 20% d'une résine thermoplastique choisie entre autres parmi le polystyrène, l'ABS et le PMMA, cette résine étant fonctionnalisée par l'acide acrylique ou l'anhydride maléique. La quantité de polyetheresteramide dans les exemples est de 30% en poids des compositions.

20 Le brevet EP 242 158 décrit des compositions antistatiques comprenant 1 à 40% de polyetheresteramide et 99 à 60% d'une résine thermoplastique choisie parmi les résines styréniques, le PPO et le polycarbonate. Selon une forme préférée les compositions comprennent aussi un polymère vinylique fonctionnalisé par un acide carboxylique pouvant être par exemple un  
25 polystyrène modifié par l'acide méthacrylique.

L'art antérieur montre soit des mélanges (i) de résine styrénique et de polyetheresteramide sans compatibilisant, soit des mélanges (ii) de polyetheresteramide et de résine styrénique fonctionnalisée soit encore des mélanges (iii) de polyetheresteramide, de résine styrenique non fonctionnalisée  
30 et de résine styrénique fonctionnalisée.

[Le problème technique]

Les mélanges (i) sont antistatiques si le polyetheresteramide est bien choisi mais ont de mauvaises propriétés mécaniques, en particulier l'allongement à la rupture est très inférieur à celui de la résine styrénique seule.

5 Quant aux mélanges (ii) et (iii) il est nécessaire de disposer d'une résine styrénique fonctionnalisée ce qui est compliqué et coûteux. Le but de l'invention est de rendre antistatique les résines styréniques ordinaires utilisées pour faire les objets cités plus haut, ces résines n'étant pas fonctionnalisées. On a  
10 obtenir des compositions de résines styréniques antistatiques conservant les propriétés de la résine styrénique de base et ayant même un allongement à la rupture nettement amélioré.

[Brève description de l'invention]

15

La présente invention concerne une composition comprenant pour 100 parties en poids :

- 99 à 60 parties d'un polymère styrénique (A),
- 1 à 40 parties de (B) + (C)
- 20 - (B) étant un copolymère à blocs polyamide et blocs polyether comprenant essentiellement des motifs oxyde d'éthylène  $-(C_2H_4-O)-$ ,
- (C) étant un compatibilisant choisi parmi les copolymères (C1) de faible masse du styrène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (C2) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique  
25 insaturé, les copolymères (C3) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et leurs mélanges
- (B)/(C) étant compris entre 2 et 10.

[Description détaillée de l'invention]

30

A titre d'exemple de polymère styrénique (A) on peut citer le polystyrène, le polystyrène modifié par des élastomères, les copolymères du styrène et de

l'acrylonitrile (SAN), le SAN modifié par des élastomères en particulier l'ABS qu'on obtient par exemple par greffage (graft-polymérisation) de styrène et d'acrylonitrile sur un tronc de polybutadiène ou de copolymère butadiène-acrylonitrile, les mélanges de SAN et d'ABS. Les élastomères mentionnés ci

5 dessus peuvent être par exemple l'EPR (abréviation d'éthylène-propylène-rubber ou élastomère éthylène-propylène), l'EPDM (abréviation d'éthylène-propylène-diène rubber ou élastomère éthylène-propylène-diène), le polybutadiène, le copolymère acrylonitrile-butadiène, le polyisoprène, le copolymère isoprène-acrylonitrile.

10 Dans les polymères (A) qu'on vient de citer une partie du styrène peut être remplacée par des monomères insaturés copolymérisables avec le styrène, à titre d'exemple on peut citer l'alpha-méthylstyrène et les esters (meth)acryliques. Comme exemples des copolymères du styrène, on peut encore citer le chloropolystyrène, le poly-alpha-méthylstyrène, les copolymères

15 styrène-chlorostyrène, les copolymères styrène-propylène, les copolymères styrène-butadiène, les copolymères styrène-isoprène, les copolymères styrène-chlorure de vinyle, les copolymères styrène-acétate de vinyle, les copolymères styrène-acrylate d'alkyle (acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'octyle, de phényle), les copolymères styrène - méthacrylate d'alkyle (méthacrylate de

20 méthyle, d'éthyle, de butyle, de phényle), les copolymères styrène - -chloroacrylate de méthyle et les copolymères styrène - acrylonitrile - acrylate d'alkyle. Dans ces copolymères, la teneur en comonomères va généralement jusqu'à 20% en poids. La présente invention concerne aussi des polystyrènes metallocènes à haut point de fusion.

25 On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (A) était un mélange de deux ou plusieurs des polymères précédents.

Les polymères (B) à blocs polyamides et blocs polyéthers résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 30 1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.



2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols.

3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. Les copolymères (B) sont avantageusement de ce type.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

La masse molaire en nombre  $\overline{M}_n$  des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15 000 et de préférence entre 600 et 5 000. La masse  $\overline{M}_n$  des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un alpha-oméga amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, des duretés shore D pouvant être comprises entre 20 et 75 et avantageusement entre 30 et 70 et une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5

mesurée dans le métacrésol à 250° C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml. Les MFI peuvent être compris entre 5 et 50 (235°C sous une charge de 1 kg)

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

Des polymères à blocs polyamides et polyéthers sont décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920.

Selon une première forme de l'invention Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. A titre d'exemple d'acides alpha oméga aminocarboxyliques on peut citer l'acide aminoundecanoïque, à titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame et le lauryllactame, à titre d'exemple de diacide carboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide decanedioïque et l'acide dodecanedioïque, à titre d'exemple de diamine on peut citer l'hexaméthylène diamine. Avantagusement les blocs polyamides sont en polyamide12 ou en polyamide 6. La température de fusion de ces séquences polyamides qui est aussi celle du copolymère (B) est en général 10 à 15°C en dessous de celle du PA 12 ou du PA 6.

Selon la nature de (A) il peut être utile d'utiliser un copolymère (B) ayant une température de fusion moins élevée pour ne pas dégrader (A) pendant l'incorporation de (B), c'est ce qui fait l'objet des deuxième et troisième forme de l'invention ci dessous.

Selon une deuxième forme de l'invention les séquences polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga

aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone et sont de faible masse c'est-à-dire  $\overline{M}_n$  de 400 à 1000. A titre d'exemple d'acide alpha oméga aminocarboxylique on peut citer l'acide aminoundécanoïque et l'acide aminododécanoïque. A titre d'exemple d'acide dicarboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide isophthalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphthalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulphisophthalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ .

A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame et le lauryllactame.

On évitera le caprolactame à moins de purifier le polyamide du caprolactame monomère qui y reste dissous.

Des séquences polyamides obtenues par condensation du lauryllactame en présence d'acide adipique ou d'acide dodécanedioïque et de masse  $\overline{M}_n$  750 ont une température de fusion de 127 - 130°C.

Selon une troisième forme de l'invention les séquences polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique. L'acide alpha oméga aminocarboxylique, le lactame et le diacide carboxylique peuvent être choisis parmi ceux cités plus haut.

La diamine peut être une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes, elle peut être arylique et/ou cyclique saturée.

A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, l'1-aminoethylpipérazine, la bisaminopropylpipérazine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la decaméthylène diamine, la dodecaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyle pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM).

Dans les deuxième et troisième forme de l'invention les différents constituants de la séquence polyamide et leur proportion sont choisis pour obtenir une température de fusion inférieure à 150°C et avantageusement comprise entre 90 et 135°C. Des copolyamides à basse température de fusion  
5 sont décrits dans les brevets US 4 483 975, DE 3 730 504, US 5 459 230 on reprend les mêmes proportions des constituants pour les blocs polyamides de (B). (B) peut être aussi les copolymères décrits dans US 5 489 667.

Les blocs polyether peuvent représenter 5 à 85 % en poids de (B). Les blocs polyether peuvent contenir d'autres motifs que les motifs oxyde d'éthylène  
10 tels que par exemple de l'oxyde de propylène ou du polytetrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytetraméthylène glycol). On peut aussi utiliser simultanément des blocs PEG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde de propylène et des blocs PTMG c'est à dire ceux constitués de motifs  
15 tetraméthylène glycol appelés aussi polytetrahydrofurane. On utilise avantageusement des blocs PEG ou des blocs obtenus par oxyéthylation de bisphenols, tels que par exemple le bisphenol A. Ces derniers produits sont décrits dans le brevet EP 613 919. La quantité de blocs polyether dans (B) est de préférence de 10 à 50% en poids de (B).

20 Les copolymères de l'invention peuvent être préparés par tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les blocs polyéther. En pratique on utilise essentiellement deux procédés l'un dit en 2 étapes, l'autre en une étape.

Le procédé en 2 étapes consiste d'abord à préparer les blocs  
25 polyamide à extrémités carboxyliques par condensation des précurseurs de polyamide en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne puis dans une deuxième étape à ajouter le polyéther et un catalyseur. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames ou des acides alpha oméga aminocarboxyliques, on ajoute un diacide carboxylique. Si les précurseurs  
30 comprennent déjà un diacide carboxylique on l'utilise en excédent par rapport à la stœchiométrie des diamines. La réaction se fait habituellement entre 180 et 300°C, de préférence 200 à 260°C la pression dans le réacteur s'établit entre 5

et 30 bars, on la maintient environ 2 heures. On réduit lentement la pression en mettant le réacteur à l'atmosphère puis on distille l'eau excédentaire par exemple une heure ou deux.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé on  
 5 ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur. Selon une forme avantageuse on ajoute d'abord le polyéther, la réaction des extrémités OH du polyéther et des extrémités COOH du polyamide commence avec formations de liaison ester et élimination d'eau ; On élimine le plus possible l'eau du milieu réactionnel par  
 10 distillation puis on introduit le catalyseur pour achever la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther. Cette deuxième étape s'effectue sous agitation de préférence sous un vide d'au moins 5 mm Hg (650 Pa) à une température telle que les réactifs et les copolymères obtenus soient à l'état fondu. A titre d'exemple cette température peut être comprise entre 100 et  
 15 400°C et le plus souvent 200 et 300°C. La réaction est suivie par la mesure du couple de torsion exercée par le polymère fondu sur l'agitateur ou par la mesure de la puissance électrique consommée par l'agitateur. La fin de la réaction est déterminée par la valeur du couple ou de la puissance cible. Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de faciliter la liaison des blocs  
 20 polyamide et des blocs polyéther par estérification. Le catalyseur est avantageusement un dérivé d'un métal (M) choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et le hafnium.

A titre d'exemple de dérivé on peut citer les tétraalcoxydes qui répondent à la formule générale  $M(OR)_4$ , dans laquelle M représente le titane,  
 25 le zirconium ou le hafnium et les R, identiques ou différents, désignent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 24 atomes de carbone.

Les radicaux alcoyles en  $C_1$  à  $C_{24}$  parmi lesquels sont choisis les radicaux R des tétraalcoxydes utilisés comme catalyseurs dans le procédé suivant l'invention sont par exemple tels que méthyle, éthyle, propyl, isopropyl,  
 30 butyle, éthylhexyl, décyl, dodécyl, hexadodécyl. Les catalyseurs préférés sont les tétraalcoxydes pour lesquels les radicaux R, identiques ou différents, sont des radicaux alcoyles en  $C_1$  à  $C_8$ . Des exemples de tels catalyseurs sont

notamment  $Zr(OC_2H_5)_4$ ,  $Zr(O\text{-}isoC_3H_7)_4$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$ ,  $Zr(OC_5H_{11})_4$ ,  $Zr(OC_6H_{13})_4$ ,  $Hf(OC_2H_5)_4$ ,  $Hf(OC_4H_9)_4$ ,  $Hf(O\text{-}isoC_3H_7)_4$ .

Le catalyseur utilisé dans ce procédé suivant l'invention peut consister uniquement en un ou plusieurs des tétraalcoxydes de formule  $M(OR)_4$  définis précédemment. Il peut encore être formé par l'association d'un ou plusieurs de ces tétraalcoxydes avec un ou plusieurs alcoolates alcalins ou alcalino-terreux de formule  $(R_1O)_pY$  dans laquelle  $R_1$  désigne un reste hydrocarboné, avantageusement un reste alcoyle en  $C_1$  à  $C_{24}$ , et de préférence en  $C_1$  à  $C_8$ ,  $Y$  représente un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $p$  est la valence de  $Y$ . Les quantités d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux et de tétraalcoxydes de zirconium ou de hafnium que l'on associe pour constituer le catalyseur mixte peuvent varier dans de larges limites. On préfère toutefois utiliser des quantités d'alcoolate et de tétraalcoxydes telles que la proportion molaire d'alcoolate soit sensiblement égale à la proportion molaire de tétraalcoxyde.

La proportion pondérale de catalyseur, c'est-à-dire du ou des tétraalcoxydes lorsque le catalyseur ne renferme pas d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux ou bien de l'ensemble du ou des tétraalcoxydes et du ou des alcoolates alcalins ou alcalino-terreux lorsque le catalyseur est formé par l'association de ces deux types de composés, varie avantageusement de 0,01 à 5 % du poids du mélange du polyamide dicarboxylique avec le polyoxyalcoylène glycol, et se situe de préférence entre 0,05 et 2 % de ce poids.

A titre d'exemple d'autres dérivés on peut citer aussi les sels du métal (M) en particulier les sels de (M) et d'un acide organique et les sels complexes entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique. Avantageusement l'acide organique peut être l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide lauryque, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide cyclohexane carboxylique, l'acide phénylacétique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide phtalique

et l'acide crotonique. Les acides acétique et propionique sont particulièrement préférés. Avantageusement M est le zirconium. Ces sels peuvent s'appeler sels de zirconyle. La demanderesse sans être liée par cette explication pense que ces sels de zirconium et d'un acide organique ou les sels complexes cités plus haut libèrent  $ZrO^{++}$  au cours du procédé. On utilise le produit vendu sous le nom d'acétate de zirconyle. La quantité à utiliser est la même que pour les dérivés  $M(OR)_4$ .

Ce procédé et ces catalyseurs sont décrits dans les brevets US 4,332,920, US 4,230,838, US 4,331,786, US 4,252,920, JP 07145368A, JP 06287547A, et EP 613919.

S'agissant du procédé en une étape on mélange tous les réactifs utilisés dans le procédé en deux étapes c'est-à-dire les précurseurs de polyamide, le diacide carboxylique limiteur de chaîne, le polyéther et le catalyseur. Il s'agit des mêmes réactifs et du même catalyseur que dans le procédé en deux étapes décrit plus haut. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames il est avantageux d'ajouter un peu d'eau.

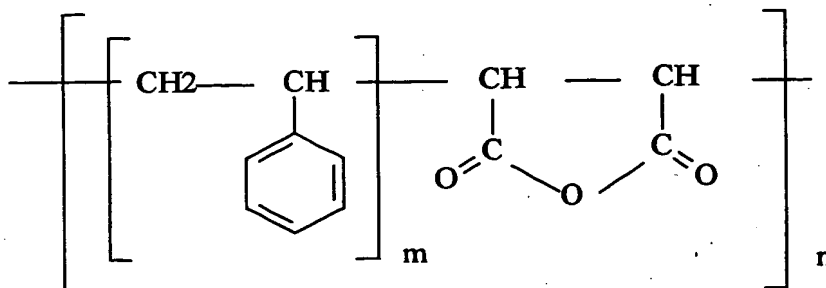
Le copolymère a essentiellement les mêmes blocs polyéthers, les mêmes blocs polyamides, mais aussi une faible partie des différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

On ferme et on chauffe le réacteur sous agitation comme dans la première étape du procédé en deux étapes décrit plus haut. La pression s'établit entre 5 et 30 bars. Quand elle n'évolue plus on met le réacteur sous pression réduite tout en maintenant une agitation vigoureuse des réactifs fondus. La réaction est suivie comme précédemment pour le procédé en deux étapes.

Le catalyseur utilisé dans le procédé en une étape est de préférence un sel du métal (M) et d'un acide organique ou un sel complexe entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique.

S'agissant des compatibilisants (C1) l'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-

dicarboxylique, 4—méthylèncyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. La masse molaire moyenne en nombre est comprise entre 800 et 10000 et de préférence entre 1000 et 3500. (C1) peut être représenté par la formule suivante :



dans laquelle MAH désigne l'anhydride maléique, m varie de 1 à 3 et n varie de 6 à 8. Ces copolymères peuvent être partiellement estérifiés, entre 35 et 75%, par des alcools. Ces produits sont vendus sous le nom de SMA® Resins par la société ELF ATOCHEM.

S'agissant des compatibilisants (C2) ils peuvent être des polyéthylènes greffés par un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou des copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé qu'on obtient par exemple par polymérisation radicalaire.

S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer l'anhydride d'acide carboxylique insaturé on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone, de carbone; à titre d'exemples d'alpha oléfines on peut citer le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1—eicocène, le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1—octacocène, et le 1-



triacontène; ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux,

- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,

- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.

- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.

- le polyéthylène peut comprendre plusieurs comonomères.

Avantageusement le polyéthylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm<sup>3</sup>. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 1 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)

- le polyéthylène haute densité (HDPE)

- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)

- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)

- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des

métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
- les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
- 5       - les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.

Le greffage est une opération connue en soi.

10       S'agissant des copolymères de l'éthylène et de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé c'est-à-dire ceux dans lesquels l'anhydride d'acide carboxylique insaturé n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé et éventuellement d'un autre monomère pouvant être choisi parmi les comonomères qu'on a cité plus haut pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés.

15       On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 1 et 50 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut.

20       On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant dans (C2) l'anhydride d'acide carboxylique insaturé par un acide carboxylique insaturé tel que l'acide (méth)acrylique cette fonction pouvant être partiellement neutralisée par un métal (Zn) ou un alcalin (Li), il s'agit dans ce cas d'ionomères. Des ionomères de ce type sont vendus par la société DUPONT sous la marque  
25       Surlyn®.

      S'agissant des compatibilisants (C3) Le copolymère de l'éthylène et d'un époxyde insaturé peut être obtenu par copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé ou par greffage de l'époxyde insaturé sur le polyéthylène. Le greffage peut être effectué en phase solvant ou sur le  
30       polyéthylène en fusion en présence d'un peroxyde. Ces techniques de greffage sont connues en elles-mêmes. Quant à la copolymérisation de l'éthylène et

d'un époxyde insaturé, on peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2 500 bars.

A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyle glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl carboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

S'agissant du greffage le compatibilisant (C3) s'obtient à partir du greffage d'un polyéthylène homo ou copolymère comme décrit pour (C2) sauf qu'on greffe un époxyde au lieu d'un anhydride. S'agissant d'une copolymérisation c'est aussi semblable à (C2) sauf qu'on utilise un époxyde, il peut aussi y avoir d'autres comonomères comme dans le cas de (C2).

Le compatibilisant (C3) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé. Avantageusement il peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé, de préférence 0,1 à 8%.

L'époxyde est avantageusement le (méth)acrylate de glycidyle.

Avantageusement le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. La quantité de (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement de 20 à 35%. Le MFI est avantageusement compris entre 1 et 50 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg) Ce copolymère peut être obtenu par polymérisation radicalaire des monomères.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un ou plusieurs compatibilisants (C1), un ou plusieurs compatibilisants (C2), un ou plusieurs compatibilisants (C3) ou un mélange d'au moins deux de ces compatibilisants.

L'antistatisme augmente avec la proportion de (B) et pour des quantités égales de (B) avec la proportion de motifs oxyde d'éthylène contenus dans (B).

La quantité de (B)+(C) est avantageusement de 5 à 20 parties pour 95 à 80 parties de (A) et de préférence de 10 à 15 pour 90 à 85 parties de (A). Le rapport (B)/(C) est avantageusement compris entre 4 et 6.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant des charges minérales (talc,  $\text{Ca}_3\text{CO}$ , kaolin ...), des renforts (fibre de verre, fibre minérale, fibre de carbone, ...), des stabilisants (thermique, UV), des agents ignifugeants et des colorants.

Les compositions de l'invention se préparent par les techniques habituelles des thermoplastiques telles que par exemple par extrusion ou à l'aide de mélangeurs baxis.

La présente invention concerne aussi les objets fabriqués avec les compositions précédentes ; ce sont par exemple des films, des tubes, des plaques, des emballages, des boîtiers d'ordinateurs ou de téléphone.

#### [Exemples]

Dans les exemples qui suivent, on utilise les ingrédients suivants :

- **PS** : il s'agit d'un polystyrène choc. Ce copolymère est caractérisé par un indice de fluidité à 200°C sous 5 kg compris entre 3 et 5 g/10 min (norme ISO 1133:91) Il est également caractérisé par une température Vicat de 97°C (norme ISO 306A50) et une résistance au choc Izod (norme ISO 180/1A) de 10 kJ/m<sup>2</sup>. Il est vendu par ELF ATOCHEM sous la référence LACQRENE®4241.
- **Pebax®** : il s'agit d'un copolyéther-bloc-amide ayant des blocs polyamide 12 de masse molaire moyenne en nombre 1500 et des blocs PEG de masse molaire moyenne en nombre 1500 ; le MFI est 14 sous 235°C/1kg et le point de fusion de 158°C.
- **Lotader® AX** : terpolymère d'éthylène, d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle. Ce terpolymère a un MFI de 6 (190°C/325gr) et un point de fusion de 63°C.
- **SMA®2625** : Copolymère styrène-anhydride maléique (tel que m=2 dans la formule citée plus haut) partiellement estérifié, de masse molaire moyenne 1900, ayant un intervalle de fusion 135- 150°C et un indice d'acidité entre 200 et 240 mg KOH/g

- **Orevac®** : Copolymère d'éthylène et d'acrylate de méthyle greffé avec d l'anhydride maléique. Ce produit a un point de fusion de 65°C et un MFI de 3,5 dans les conditions 190°C/2,16kg.

Dans les exemples qui suivent, on a utilisé les techniques de caractérisation suivantes :

5

- Propriétés mécaniques :

Les compositions obtenues sont injectées sur presse à des températures de 200 à 220°C sous forme d'haltères ou de plaques. Les haltères permettent d'effectuer les essais de traction suivant la norme ISO R527.

10

- Propriétés antistatiques :

Des plaques de dimensions 100mmx100mmx2mm sont moulées par injection et permettent d'effectuer les mesures de résistivité suivant la norme IEC-93.

La résistivité surfacique est mesurée en ohm/□ et le temps de demi- décharge (CDT ) en secondes ; on donne également les propriétés obtenues en traction.

15

Tous les essais sont effectués à 23°C. Les plaques sont conditionnées à 50% d'humidité pendant 15 jours avant d'être testées pour la mesure de la résistivité de surface.

### **Exemples 1 à 5**

20

On utilise un comalaxeur Buss de longueur égale à onze fois le diamètre (Buss 11D) avec un débit total de 25 kg/h. Ce débit représente la somme des débits des ingrédients utilisés. Les températures de consigne des fourreaux sont celles utilisées usuellement pour un polystyrène, c'est-à-dire 200 à 220°C. Les joncs issus de la machine sont refroidis dans un bac à eau et sont transformés

25

en granulés. Ces granulés sont injectés sous forme de plaques ou d'haltères à une température comprise entre 220 et 240°C. Les résultats sont reportés sur le tableau 1 suivant.

TABLEAU 1

PS	100	90	88	88	88	88
Pébax		10	10	10	10	10
Orevac			2			
SMA 2625				2		1
Lotader AX					2	1
Rs ( $\Omega/\square$ )	1.6E+15	8.0E+12	3.0E+12	4.0E+12	3.0E+12	3.0E+12
CDT (s)	53	4	4	3	6	4
contrainte seuil (MPa)	30.4	27.4	27.6	28	27.5	27.9
allongement seuil %	1.4	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
contrainte rupture (MPa)	23.6	19.6	21.9	22.3	22.6	22.9
allongt rupture %	34	12	43	40	57	56

## REVENDEICATIONS

- 1 composition comprenant pour 100 parties en poids :
- 99 à 60 parties d'un polymère styrénique (A),
- 5 - 1 à 40 parties de (B) + (C)
- (B) étant un copolymère à blocs polyamide et blocs polyether comprenant essentiellement des motifs oxyde d'éthylène  $\text{—(C}_2\text{H}_4\text{—O)—}$ ,
  - (C) étant un compatibilisant choisi parmi les copolymères (C1) de faible masse du styrène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les
- 10 copolymères (C2) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (C3) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et leurs mélanges,
- (B)/(C) étant compris entre 2 et 10.
- 15 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est le polystyrène.
- 3 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est l' ABS.
- 20 4 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle (C1) est un copolymère du styrène et de l'anhydride maléique de masse molaire moyenne comprise entre 800 et 10000.
- 25 5 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle (C2) est choisi parmi les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique, ces copolymères comprenant de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.
- 30 6 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle (C3) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé pouvant contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé.
-

7 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité de (B)+(C) est avantageusement de 5 à 20 parties pour 95 à 80 parties de (A).

5

8 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le rapport (B)/(C) est compris entre 4 et 6.

9 Objets fabriqués dans une composition selon l'une quelconque  
10 des revendications précédentes.

---